

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03C 17/00

C03C 17/02 G02B 1/10

G02B 6/02 G01N 21/41



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00137284. X

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183049C

[22] 申请日 2000. 12. 23 [21] 申请号 00137284. X

[30] 优先权

[32] 1999. 12. 23 [33] NL [31] 1013944

[71] 专利权人 等离子光纤股份有限公司

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 M · J · 德福夫

A · H · E · 布罗伊尔斯

审查员 田丽丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 以化学气相沉积制备有精确折射率分布的预成形物的方法

[57] 摘要

本发明涉及涂覆玻璃层的方法，其中使用反应性气体混和通过化学气相沉积技术(CVD)在基体管件内部涂覆掺杂或不掺杂玻璃层，以便得到显示确切规定折射率分布的预成形物，该方法包括许多步骤。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1.一种涂敷玻璃层的方法,它通过使用反应性气体混和化学气相沉积技术在基体管内部涂覆任选掺杂的玻璃层,以得到显示精确规定折射率分布的预成形物,其特征在于所述方法包括以下步骤:
- a)决定待制备的预成形物所要求的折射率分布,
 - b)精确调节制备目标预成形物反应气体混和物的组成和供给速率两者,使其与步骤 a)决定的折射率分布相一致,
 - c)在步骤 b)调节的条件下将反应气体混和物引入基体管并在其内进行反应,以便完成基体管内部成玻璃氧化物的沉积,
 - d)对步骤 c)沉积工艺得到的预成形物进行折射率分布的测量,
 - e)将步骤 a)决定的折射率分布与步骤 d)测量的折射率分布进行对比,
 - f)通过改变反应气体混和物组成与时间的关系以适应后续沉积工艺来纠正步骤 e)中测量折射率分布的差别。
- 2.根据权利要求1的方法,其特征在于在基体管内部成玻璃氧化物的总体积沉积速率在沉积工艺期间保持在基本恒定的水平。
- 3.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于反应性气体混和物包括 SiCl_4 和 O_2 ,其中反应性气体混和物任选含有一种或多种同由 SiCl_4 和 O_2 形成的 SiO_2 相比增大或减小折射率的掺杂剂。
- 4.根据权利要求 3 的方法,其特征在于将选自 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 、 N 、 Al_2O_3 的一种或多种化合物用作增大折射率的掺杂剂。
- 5.根据权利要求 3 的方法,其特征在于将选自 B_2O_3 和 F 的一种或多种化合物用作减小折射率的掺杂剂。
- 6.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于使用内等离子体进行步骤 c)中成玻璃氧化物的沉积。
- 7.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于使用外部热源进行步骤 c)中成玻璃氧化物的沉积。
- 8.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于步骤 a)中决定的折射率分布以与预成形物的径向关系逐渐改变。
- 9.根据权利要求 1 或 2 的方法,其特征在于为增强步骤 d)进行折射率分布测量

的准确度,在许多不同纵向位置,以许多可能的不同角度测量步骤 c)得到的预成形物,随后将如此得到的数值取平均值。

以化学气相沉积制备有精确
折射率分布的预成形物的方法

5

技术领域

本发明涉及一种使用反应性气体混和通过化学气相沉积(CVD)向基体管内部涂覆可掺杂的或可不掺杂的玻璃层的方法,以便得到显示精确界定的折射率分布的预成形物。

10 背景技术

从 US 4292341 公知一种这类方法。按该专利所述,将光学纤维芯的折射率梯度化就能让光波能量沿光学纤维有效传输。因此,为了评定纤维的传输性能,必须准确知道折射率分布。为此开发了各种技术测量光学纤维和纤维预成形物的折射率分布。根据上述 US 专利的方法,让含有形成玻璃材料和适合改良折射率掺杂剂的一种气体前体流入基体管。然后加热基体管,使玻璃层沉积在管的内表面。认为每沉积层的厚度和每层中掺杂剂的浓度与诸多参数成函数关系,包括管内建立的热区温度,热区沿管移动的速度,送入管内气体中形成玻璃的材料和改良折射率掺杂剂的浓度。因此,在制造预成形物期间,应精确测量并精心核对送入基体管内气体混和物的准确浓度。为此,用紫外线辐照如 GeCl_4 和 SiCl_4 的气体组分,此后测量来自所述气体材料的辐射能量强度,以参照信号比较该测量值,从而产生响应这个比较的对照信号,对照信号引起气体材料中 GeCl_4 和/或 SiCl_4 浓度改变。这种改变只有在参照信号和对照信号的差别为零时才不出现。在使用这种方法时,能够制造显示精确计算的折射率分布的预成形物。这种技术有个缺点,即实际上使用紫外线测量不精确,并且可再现程度不足,与待制造的预成形物所需的折射率分布相比,所得预成形物显示出不能接受的折射率分布的变化。另外,这种方法仅适合供应一种掺杂剂,因为一般不能将两种或多种掺杂剂彼此区分到足够程度,还因为被紫外线辐照时它们产生干扰。

还从 US 4161656 中知道一种方法,它通过紫外线辐照一段纤维或纤维预成形物来确定改良折射率之掺杂剂的浓度和分布。这种测量的缺点是不能满足当前准确度的要求。除此之外,在沉积期间工艺条件和测量值之间准确的反馈实际上

难以实现,这样,最后得到的分布与预计的分布有差别。

发明内容

因此,本发明目的是提供一种通过化学气相沉积(CVD)技术制备显示精确界定的折射率分布的预成形物的方法。

5 本发明另一个目的是提供一种通过化学气相沉积(CVD)技术制备预成形物的方法,其中在连续沉积工艺中可使用两种或多种掺杂剂以增大或减小折射率值。

本发明再一个目的是提供一种通过化学气相沉积(CVD)技术制备预成形物的方法,其中能以可再现方式得到一种显示任何所要求折射率分布的预成形物。

根据本发明,前言所涉及的方法的特征在于所述方法包括下列步骤:

- 10 a)决定待制备的预成形物所要求的折射率分布,
b)精确调节制备目标预成形物所用反应气体混和物的组成和供给速率两者,使其与步骤 a)决定的折射率分布相符合,
c)在步骤 b)调节的条件下将反应气体混和物引入基体管并在其内进行反应,以便完成基体管内部形成玻璃的氧化物的沉积,
15 d)对步骤 c)沉积工艺得到的预成形物进行折射率分布的测量,
e)将步骤 a)决定的折射率分布与步骤 d)测量的折射率分布进行对比,
f)通过改变反应气体混和物组成与时间的关系以适应后续沉积工艺来纠正步骤 e)中测量折射率分布的差别。

使用上述步骤 a)-f),就能够在预成形物内得到精确界定的折射率分布,从而在
20 就存在在最终预成形物中的折射率分布测量和沉积工艺中使用的气体剂量的反馈。步骤 d)所得折射率分布测量的结果用于调节制备预成形物的步骤 c)的制备工艺。基于步骤 d)所得折射率分布测量,就能够按照本发明决定要进行工艺调节的程度,特别是调节反应气体混和物的组成,以便尽可能最好地接近步骤 a)所要求的折射率分布。按照本发明步骤 b)精确调节组成和供给速率两者之后,进行本方法步骤
25 c)的沉积工艺。一旦结束步骤 c)的沉积工艺,将由此得到的预成形物进行步骤 d)的折射率分布测量。然后将步骤 d)测量所得折射率分布与步骤 a)所决定的折射率分布进行比较,其后纠正步骤 e)中在所测量折射率分布中的差别,它通过在步骤 f)改变反应气体混和物的组成与时间的关系以适应后续沉积工艺。应当了解,步骤 f)进行的纠正,要求反应气体混和物的组成连续适应后续沉积工艺。然而如果步骤 e)测
30 量的折射率分布的差别在可接受的规定公差之内,那么在后续沉积工艺期间可以

不进行反应气体混和物组成的纠正。仅在步骤 e)测得的差别超过规定公差范围时才纠正。

按照本发明一个特定实施方案,优选在沉积工艺期间将基体管内部的形成玻璃的氧化物的总体积沉积速率维持在基本恒定的水平。术语“总体积沉积速率”意指形成玻璃的氧化物及其气态前体或增大或减小折射率之掺杂剂两者的沉积速率。优选硅石玻璃管作合适的基体管。

在基体管内部沉积形成玻璃的氧化物、可能增补的一种或多种掺杂剂期间,使用恒定的总体积沉积速率特别有益,因为在基体管内部沉积薄层的某一时间点,也就是相应于预成形物内径向位置的特定位置,这种情况是精确固定的。最后一旦准确知道每单位时间有多少体积加入,原则上能够建立在预成形物内径向位置和氧化物(可增补一种或多种掺杂剂)的形成玻璃层的沉积的时间之间,建立一种校正关系,发生逐渐改变折射率。因此,就确切知道在何时间点要求按照步骤 f)来纠正。

本发明使用的反应气体混和物优选包括 SiCl_4 和 O_2 ,该反应气体混和物同由 SiCl_4 和 O_2 形成的 SiO_2 相比,可含或可不含一种或多种用于增大或减小折射率的气态前体或掺杂剂。

可使用一种或多种选自 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 、N 和 Al_2O_3 的化合物,用作增大折射率的适当气态前体或掺杂剂。

从准确剂量的可能性角度考虑,使用这种化合物或掺杂剂特别有益,这样就能得到任何所需的折射率分布。优选将选自 B_2O_3 和 F 的一种或多种化合物用作减小折射率的掺杂剂。

根据本发明,在沉积工艺期间,优选使用一种或多种选自 P_2O_3 和 F 的化合物来减小折射率。

本发明的方法特别适合沉积形成玻璃的氧化物,其中在进行步骤 c)的同时使用内等离子体或一种外部热源。

本发明可专门用于制备这样一种预成形物,它的折射率分布随预成形物径向关系的逐渐改变。因为反应性气体混和物的组成在沉积期间可在任何时间改变,所以就能够在沉积期间得到一种逐渐改变的折射率分布,这种分布准确符合预计的分布。

为了增强如步骤 d)实施的折射率分布测量的精度,优选在许多不同纵向位置,许多可能的不同角度测量步骤 c)得到的预成形物,随后将如此得到的数值取平均值。

具体实施方式

实施例

一种所需折射率分布是为制备多重模式的预成形物。基于所述所要求的折射率分布,将气态 SiCl_4 、 GeCl_4 、 C_2F_6 和 O_2 引入石英玻璃管。在管内部形成等离子体,同时利用烘箱将管保持在高于 800°C 。随时间进程供给 SiCl_4 和 GeCl_4 ,而 C_2F_6 的供给保持恒定。以这样一种方式改变 SiCl_4 和 GeCl_4 气体,使每单位时间同样体积的玻璃在石英玻璃管内部沉积,从而得到先前确定的折射率分布。一旦玻璃层在石英玻璃管内部沉积,如此形成的管在额外一个加工步骤中被转换成大块条棒,此后在所谓的预成形物分析仪上测量由此所得的预成形物。然后,将先前确定的折射率分布与由所得预成形物最终测量的折射率分布进行对比。以分布参数 α 表示分布形式,如果分布参数 α 偏离所要求值大于 0.03,从而令反应气体混和物组分随时间关系改变以适应后续沉积工艺。从提高准确度的角度考虑,决定分布参数 α 的误差偏差要使用许多预成形物。因此,按照本发明方法,显然分布参数 α 的标准偏差从 0.1 降低到 0.015。

15